

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 382 621 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.01.2004 Patentblatt 2004/04

(51) Int Cl.7: **C08F 218/02**, D21H 19/20,
B41M 5/00

(21) Anmeldenummer: 03015549.3

(22) Anmeldetag: 10.07.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

- **Fickert, Karl-Ernst**
84503 Altötting (DE)
- **Mayer, Theo, Dr.**
84387 Julbach (DE)
- **Stark, Kurt, Dr.**
84508 Burgkirchen (DE)

(30) Priorität: 18.07.2002 DE 10232666

(71) Anmelder: **Wacker Polymer Systems GmbH & Co.
KG**
84489 Burghausen (DE)

(74) Vertreter: **Schuderer, Michael, Dr. et al**
Wacker-Chemie GmbH
Zentralabteilung Patente
Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Bacher, Andreas, Dr.**
84489 Burghausen (DE)

(54) Silan-haltiger Polyvinylalkohol für Streichmassen

(57) Gegenstand der Erfindung sind Silan-haltige Polyvinylalkohole, als Additive in Streichmassen, auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylster-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von

men und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind,

b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silan-haltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie gegebenenfalls

c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere,

a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wovon ein Anteil von 1 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen

und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate.

EP 1 382 621 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Silan-haltige Polyvinylalkohole für Streichmassen, insbesondere für die Beschichtung von Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien.

[0002] Polyvinylalkohole werden in Papierstreichmassen als Cobinder eingesetzt um den Glanz und den Weißgrad der Papierbeschichtung zu verbessern. Die Papierstriche, insbesondere für Inkjet-Papiere, sind einer hohen mechanischen Belastung ausgesetzt. Es wird daher gefordert, dass sich die Beschichtungen durch hohe Abriebfestigkeit auszeichnen. Zudem muß die Formulierung eine gute Tintenabsorption gewährleisten, ohne dass der Tintentropfen verläuft.

[0003] Die EP-A 76940 beschreibt Silicium-haltige Polyvinylalkohole, welche zur Papierbeschichtung verwendet werden. Der Siliciumanteil wird dabei entweder durch nachträgliche Silylierung von Polyvinylalkohol eingebracht, oder mittels Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten, Silan-haltigen Comonomeren mit Vinylmonomeren und daran anschließender Verseifung der Vinylester-Einheiten.

[0004] Aus der EP-A 1127706 sind Papierbeschichtungen bekannt, welche sich durch hohe-Wasserfestigkeit, Licht- und Temperaturbeständigkeit auszeichnen und daher für den Einsatz im Außenbereich prädestiniert sind. Dieses Eigenschaftsprofil wird mit einer Kombination aus Pigment, Silanol-modifiziertem Polyvinylalkohol und einem filmbildenden Polymer mit einer $T_g < 50^\circ\text{C}$ erhalten.

[0005] Wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiere mit einer Beschichtung, welche Siliciumverbindungen enthält, sind aus der DE-C 3519575 bekannt. Bei den Siliciumverbindungen kann es sich um Silicium-modifizierten Polyvinylalkohol in Kombination mit kolloidaler Kieselsäure und/oder amorpher Kieselsäure handeln.

[0006] Die EP-A 1080940 betrifft eine Beschichtungsmittel-Zusammensetzung zur Herstellung von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien oder Inkjet-Papieren, welche als eine Komponente Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisate oder Silicium-modifizierte Vinylalkoholpolymere oder Silicium-modifizierte Ethylen-Vinylalkoholpolymere, sowie als weitere Komponente eine Organotitan-Verbindung enthält.

[0007] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Additiv auf Basis von Polyvinylalkohol für Streichmassen zu entwickeln, insbesondere zur Herstellung von Beschichtungen von Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien, welches zu hoher Abriebfestigkeit sowohl auf Papier- als auch auf Kunststoff-Trägermaterialien führt, ohne andere Eigenschaften der Beschichtung negativ zu beeinflussen.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind Silan-haltige-Polyvinylalkohole, als Additive in Streichmassen, auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von

a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wovon ein Anteil von 1 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind,

b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silan-haltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie gegebenenfalls

c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere, und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate.

[0009] Geeignete Silan-haltige Polyvinylalkohole sind vollverseifte oder teilverseifte Vinylester-Polymerisate mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% und einem Anteil an Silan-haltigen Comonomereinheiten von 0.01 bis 10 Mol-%. Die vollverseiften Vinylester-Polymerisate haben einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 97.5 bis 100 Mol-%, besonders bevorzugt 98 bis 99.5 Mol-%. Die teilverseiften Polyvinylester haben einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 80 bis 95 Mol-%, besonders bevorzugt 86 bis 90 Mol-%. Die Höppler-Viskosität (nach DIN 53015 als 4 Gew.-%ige wässrige Lösung) dient als Maß für das Molekulargewicht und für den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften, silanisierten Vinylesterpolymerisate, und beträgt vorzugsweise von 2 bis 50 mPas.

[0010] Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9R oder VeoVa10R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

[0011] Bevorzugte 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind 1-Methylvinylacetat, 1-Ethylvinylacetat, sowie 1-Propylvinylacetat.

[0012] Neben den Vinylester-Einheiten können gegebenenfalls noch ein oder mehreren Monomere c) aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide copolymerisiert sein. Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbor-

nylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat. Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für polymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol einpolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt. Der Anteil dieser Comonomere wird so bemessen, dass der Anteil an Vinylestermonomer > 50 Mol-% im Vinylester-Polymerisat beträgt.

[0013] Gegebenenfalls können noch weitere Comonomere c) in einem Anteil von vorzugsweise 0.1 bis 25 Mol-% enthalten sein. Beispiele hierfür sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise N-Vinylformamid, Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmalat, Allylmethacrylat, Butandioladiacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

[0014] Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel $R^1SiR^{2-0.2}(OR^3)_{1-3}$, wobei R^1 die Bedeutung $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-3}$ oder $CH_2=CR^4CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^2 die Bedeutung C_1 - bis C_3 -Alkylrest, C_1 - bis C_3 -Alkoxyrest oder Halogen, vorzugsweise Cl oder Br hat, R^3 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^3 gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^4 für H oder CH_3 steht.

[0015] Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind auch Silan-Gruppen enthaltene Methacrylamide, der allgemeinen Formel $CH_2=CR^5-CO-NR^6-R^7-SiR^8_m-(R^9)_{3-m}$, wobei $m=0$ bis 2, R^5 entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R^6 H oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist; R^7 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R^8 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^9 eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können. In Monomeren, in denen 2 oder mehrere R^5 - oder R^9 -Gruppen vorkommen, können diese identisch oder unterschiedlich sein.

[0016] Beispiele für solche (Meth)acrylamido-alkylsilane sind:

3-(Meth)acrylamido-propyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamidopropyltriethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltri(β-methoxyethoxy)silane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropyltrimethoxysilane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylethyltrimethoxysilane, N-(2-(Meth)acrylamido-ethyl)aminopropyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltriacetoxysilane, 2-(Meth)acrylamidoethyltrimethoxysilane, 1-(Meth)acrylamido-methyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propylmethoxydimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyldimethylmethoxysilane, 3-(N-Methyl-(Meth)acrylamido)-propyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamidomethoxy)-3-hydroxypropyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamidomethoxy)-propyltrimethoxysilane, N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-3-(Meth)acrylamido-propylammoniumchlorid und N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-2-(Meth)acrylamido-2-methylpropylammoniumchlorid.

[0017] Bevorzugte ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind γ-Acryl- bzw. γ-Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α-Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ-Methacryloxypropylmethyldi(alkoxy)silane; Vinylsilane wie Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele für bevorzugte silanhaltige Monomere sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethoxydimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethoxydimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethoxydiethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethoxydichorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan, Allylvinyltrimethoxysilan, Allyltriacetoxysilan, Vinylmethoxydimethoxysilan, Vinylmethoxyethoxysilan, Vinylmethoxydiacetoxysilan, Vinylmethoxydiacetoxysilan, Vinylisobutyldimethoxysilan, Vinyltriisopropoxyloxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriethoxyloxysilan, Vinylmethoxydihexoxyloxysilan, Vinyltrioctoxyloxysilan, Vinylmethoxyoctoxyloxysilan, Vinylmethoxydioctoxyloxysilan, Vinylmethoxydilauryloxyloxysilan, Vinylmethoxylauryloxyloxysilan sowie auch Polyethylenglykol-modifizierte Vinylsilane.

[0018] Als Silane b) werden am meisten bevorzugt Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethoxydimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethoxydiethoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethoxydimethoxysilan und Methacryloxymethyltrimethoxysilan sowie deren Gemische.

[0019] Die ethylenisch ungesättigten, silanhaltigen Monomere b) werden in einer Menge von 0.01 bis 10.0 Mol-%,

bevorzugt 0.01 bis 1.0 Mol-%, copolymerisiert.

[0020] Die Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise mittels Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol. Die Polymerisation wird unter Rückfluß bei einer Temperatur von 55°C bis 100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxidicarbonat oder Perester wie t-Butylperneodecanoat oder t-Butylperpivalat.

[0021] Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden.

[0022] Die Einstellung des Molekulargewichts kann in dem Fachmann bekannter Weise durch Polymerisation in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen. Geeignete Regler sind beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol, Aldehyde wie Acetaldehyd oder Propionaldehyd, silanhaltige Regler wie Mercaptosilane, beispielsweise 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan.

[0023] Die Verseifung der Vinylester-Polymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren oder im Rührkessel, im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise wird das Vinylester-Festharz in Alkohol, beispielsweise Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 15 bis 70 Gew.-% aufgenommen. Bevorzugt wird die Hydrolyse im Basischen durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von NaOH, KOH oder NaOCH₃. Die Base wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 Mol-% pro Mol Ester-Einheiten eingesetzt. Die Hydrolyse wird bei Temperaturen von 30°C bis 70°C durchgeführt.

[0024] Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten. Der Polyvinylalkohol kann aber auch durch eine sukzessive Zugabe von Wasser, während das Lösungsmittel abdestilliert wird, als wässrige Lösung gewonnen werden. Die wässrige Lösung der Silan-haltigen Polyvinylalkohole kann gegebenenfalls mittels Sprühtrocknung verdunstet werden, und der Silan-haltige Polyvinylalkohol als Pulver gewonnen werden.

[0025] Die Silan-haltigen Polyvinylalkohole eignen sich, gegebenenfalls in Verbindung mit weiteren Bindemitteln und Additiven, als Additive in Rezepturen von Streichmassen zur Beschichtung von Trägermaterialien, vorzugsweise aus Papier oder Kunststoffolie, insbesondere für Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien, beispielsweise Inkjet-Papier und Inkjet-Folien. Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind Papier, mit Kunststoff beschichtetes Papier wie mit Polyethylen, Polypropylen oder PET beschichtetes Papier, sowie Celluloseacetat-Folien, Polyester-Folien wie PET-Folie, Polyamid-, Polycarbonat-, Polyolefin-, Polyimid-, Polyamid-, Polyvinylacetal-, Polyether- und Polysulfonamid-Folien.

[0026] Die Rezepturen für Streichmassen sind dem Fachmann bekannt. Im allgemeinen werden 10 bis 50 Gew.-% der Silan-haltigen Polyvinylalkohole (fest), bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Rezeptur eingesetzt. Die Silan-haltigen Polyvinylalkohole können als alleinige Bindemittel eingesetzt werden, oder als Cobinder mit weiteren Bindemitteln.

[0027] Typische weitere Additive und Bindemittel sind:

Kationische Dispergiemittel wie Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Benzoldimethylstearylammmoniumchlorid, Dimethylstearylammmoniumchlorid, Copolymere mit Acrylamid, Dimethylaminopichlorhydrin, Polyoxyalkyl-polyamin-dicyanodiamin, Dimethylaminoethyl-methacrylat (MADAME) modifizierte Polymere, Methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid (MADQUAT) modifizierte Polymere, kationische Cellulosederivate, kationische Stärkederivate, kationische Polyvinylalkohole, Polyethylenimin und dessen Copolymere, Verbindungen mit trivalenten Aluminium-, Borund Zinkionen, Triethanolamin-Titanium-Chelatkomplex, Copolymere vom Vinylpyrrolidone, Polyamidoamine.

[0028] Bindemittel wie Hydroxyethylcellulose, Stärke, Gelatin, Casein, Polyvinylpyrrolidone, Dextran, Dextrin, Polyethylenglycole, Agar, Carrageenan, Xanthan, Polymerdispersionen wie Styrol-Butadien-Latices, Polyacrylat-Emulsionen, Polyvinylester-Dispersionen.

Weichmacher wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Polyethylenglycol, Glycerin, Glycerinmonomethylether, Glycerinmonochlorhydrin, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Tetrachlrophthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Harnstoff, Harnstoffphosphat, Triphenylphosphat, Glycerinmonostearat, Propylenglycolmonostearat, Tetramethylensulfon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Sorbit.

Pigmente und Füllstoffe wie Kieselsäure, Calciumcarbonat, Clay, Bentonit, Aluminiumoxid und Titanoxid.

Entschäumer und Dispergierhilfsmittel wie Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Benzoldimethylstearylammmoniumchlorid, Dimethylstearylammmoniumchlorid, sowie Egalisiermittel, Nuancierungsfarbstoff, Netzmittel, Viskositätsstabilisator, pH-Regulierer, Härter, UV-Absorber, Oxidationsinhibitor, optische Aufheller, farbstofffixierende Mittel.

[0029] Mit den Silan-haltigen Polyvinylalkoholen werden Beschichtungen erhalten, welche sich durch hervorragende Abriebfestigkeiten auszeichnen. Weiter werden mit den Silan-haltigen Polyvinylalkoholen Bindemittel erhalten, welche sich durch exzellente Lagerstabilität deren Lösungen auszeichnen.

Beispiele:

Beispiel 1:

- 5 **[0030]** In einer thermostatisierten Laborapparatur mit 2.5 Liter Füllvolumen wurden unter Stickstoff 612 g Wasser, 61.2 mg Kupfer(II)-Acetat und 61.2 g einer 5 %-igen Polyvinylpyrrolidon-Lösung (PVP-K90) in Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden eine Lösung von 620 mg t-Butyl-per-2-ethyl-hexanoat (TBPEH 99 %-ig in Wasser), 322 mg t-Butyl-per-neodecanoat (Pergan PND 95 %-ig in Wasser) 4.9 g Vinyltriethoxysilan, 48.9 g Isopropenylacetat und 42.8 g Isopropanol in 612 g Vinylacetat zulaufen gelassen. Der Reaktor wurde auf 51.5°C aufgeheizt, nach Abflauen der
 10 Reaktion wurde stufenweise auf 75°C aufgeheizt. Es wurde noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, dann abgekühlt. Die entstandenen Polymer-Perlen wurden abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. In einem Laborreaktor mit 2.5 Liter Inhalt wurden 90 g Polymer-Perlen in 810 g Methanol bei 50°C gelöst. Die Lösung wurde auf 30°C abgekühlt, bei stehendem Rührer mit 500 g Methanol überschichtet und sofort mit methanolischer NaOH versetzt (10 g NaOH 46 %-ig in Wasser gelöst in 90 g Methanol) und der Rührer eingeschaltet.
 15 Die Lösung wurde zunehmend trüber. Während der Gelphase wurde der Rührer auf höhere Drehzahl gestellt, um das Gel zu zerkleinern. Nach der Gelphase wurde noch 2 Stunden weiter reagieren gelassen, mit Essigsäure neutralisiert und der gebildete Feststoff abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es wurde ein vollverseifter Polyvinylalkohol erhalten, mit einer Höppler-Viskosität von 28 mPas (4 %-ig in Wasser)

20 Vergleichsbeispiel 1:

Handelsüblicher silanhaltiger Polyvinylalkohol mit einer Höppler-Viskosität von 25 mPas (4 %-ig in Wasser)

Anwendungstechnische Prüfung:

- 25 **[0031]** Die Polyvinylalkohole aus dem Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel wurden in folgenden Rezepturen getestet:

Rezeptur Streichmasse zur Papierbeschichtung:

30 **[0032]**

Gefällte Kieselsäure	100 Gew.-Teile
Polyvinylalkohol	35 Gew.-Teile
Kationisches Dispergiemittel	5 Gew.-Teile
Festgehalt der Streichmasse:	20 - 35 Gew.-%

35

[0033] Getestet wurde die Streichmasse auf Rohpapier: Geleimtes Papier 80 g/m². Der Strichauftrag betrug 15 g/m²

40 Rezeptur Streichmasse zur Kunststofffolienbeschichtung:

[0034]

Gefällte Kieselsäure	100 Gew.-Teile
Polyvinylalkohol	34 Gew.-Teile
Kationisches Dispergiemittel	8 Gew.-Teile
Polymerdispersion	50 Gew.-Teile
Festgehalt der Streichmasse:	20 - 28 Gew.-%

45

50 **[0035]** Getestet wurde die Streichmasse auf einer mit Haftvermittler ausgestatteten PET-Folie 90 g/m². Der Strichauftrag betrug 15 g/m²

Scheuertest:

- 55 **[0036]** Ein 4.5 cm breiter und 19 cm langer bestrichener Papierstreifen oder Folienstreifen wurde in einem Scheuerprüfer der Fa. Prüfbau (System Dr. Dürner) mit einem auf einen Stempel (500 g) aufgebrachten schwarzen Tonzeichenpapier mit 50 Hüben bearbeitet.

EP 1 382 621 A1

Das resultierende schwarze Papier wurde danach optisch beurteilt, wobei die Note 1 das Optimum darstellt.

Weißgrad:

- 5 **[0037]** Der Weißgrad wurde mittels Remissionsmessung mit einem Filter R 457 bestimmt und optisch beurteilt, wobei die Note 1 das Optimum darstellt.

Lagerstabilität:

- 10 **[0038]** Die Lagerstabilität wurde getestet, indem jeweils 11 %-ige wässrige Lösungen der Polyvinylalkohole bei einem pH-Wert von 8.5 bis zu 14 Tagen gelagert worden sind, und die Höppler-Viskosität (nach DIN 53015 als 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung) bestimmt worden ist.

Tabelle 1

(Ergebnisse auf Papier):		
Strichanalyse	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
Scheuertest	1.0	1.5
Weißgrad optisch	1.0	1.0
Weißgrad R457	5.1	5.2

Tabelle 2

(Ergebnisse auf Kunststoffolie):		
Strichanalyse	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
Scheuertest	1.0	1.5
Weißgrad optisch	1.0	1.0
Weißgrad R457	5.3	5.3

Tabelle 3

(Lagerstabilität):		
Lagerzeit	Höppler-Viskosität [mPas], Bsp. 1	Höppler-Viskosität [mPas], Vbsp. 1
sofort	28.1	25.1
1 Tag	28.1	27.8
2 Tage	28.1	31.4
3 Tage	28.2	35.8
5 Tage	28.2	42.9
7 Tage	28.2	61.7
14 Tage	28.3	90.5

Patentansprüche

1. Silan-haltige Polyvinylalkohole als Additive in Streichmassen, auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von

a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wovon ein Anteil von 1 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester

mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind,

b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silan-haltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie gegebenenfalls

c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere, und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate.

2. Silan-haltige Polyvinylalkohole nach Anspruch 1, wobei als Vinylester a) Vinylacetat eingesetzt wird.

3. Silan-haltige Polyvinylalkohole nach Anspruch 1 oder 2, wobei als 1-Alkylvinylester 1-Methyl-Vinylacetat eingesetzt wird.

4. Silan-haltige Polyvinylalkohole nach Anspruch 1 bis 3 mit einer Höppler-Viskosität (nach DIN 53015 als 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung) von 2 bis 50 mPas.

5. Silan-haltige Polyvinylalkohole nach Anspruch 1 bis 4 mit Silan-haltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe umfassend

ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel $R^1SiR^{2-0-2}(OR^3)_{1-3}$, wobei R^1 die Bedeutung $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-3}$ oder $CH_2=CR^4CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^2 die Bedeutung C_1 - bis C_3 -Alkylrest, C_1 - bis C_3 -Alkoxyrest oder Halogen hat, R^3 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^3 gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^4 für H oder CH_3 steht, oder Silan-Gruppen enthaltene Meth(acrylamide), der allgemeinen Formel

$CH_2=CR^5-CO-NR^6-R^7-SiR^8_m-(R^9)_{3-m}$, wobei $m=0$ bis 2, R^5 entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R^6 H oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^7 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R^8 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^9 eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können.

6. Verfahren zur Herstellung der Silan-haltigen Polyvinylalkohole nach Anspruch 1 bis 5 mittels Substanzpolymerisation; Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate.

7. Verwendung der Silan-haltigen Polyvinylalkohole nach Anspruch 1 bis 5 als Additive in Streichmassen.

8. Verwendung nach Anspruch 7 als Additive in Streichmassen zur Beschichtung von Trägermaterialien aus Papier, mit Kunststoff beschichtetem Papier oder Kunststoffolie.

9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8 als Additive in Streichmassen zur Beschichtung von Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 01 5549

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InLCI.7)
A	US 2002/0048661 A1 (YAMAMOTO HIROTAKE) 25. April 2002 (2002-04-25) * Absatz '0029! *	1,2,7-9	C08F218/02 D21H19/20 B41M5/00
A	US 2002/0064633 A1 (WAKATA YUICHI ET AL) 30. Mai 2002 (2002-05-30) * Absatz '0087! *	1,2,7-9	
A	EP 1 127 706 A (AGFA GEVAERT NV) 29. August 2001 (2001-08-29) * Absatz '0026! *	1,7-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InLCI.7)
			C08F D21H B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 18. November 2003	Prüfer Meulemans, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 01 5549

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 18-11-2003.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-11-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002048661	A1	25-04-2002	JP	2002144700 A	22-05-2002
US 2002064633	A1	30-05-2002	JP	2002052810 A	19-02-2002
EP 1127706	A	29-08-2001	EP	1127706 A1	29-08-2001
			JP	2001260532 A	25-09-2001
			US	2001024713 A1	27-09-2001

EPO FORM P0401

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

RECEIVED 1971 OCT 10